

Eigentum des
Kaiserlichen Patentamts.
Eingelegt der Sammlung
für Unterklasse
Gruppe D.

KAISERLICHES

PATENTAMT.



PATENTSCHRIFT

— № 193350 —

KLASSE 12 p. GRUPPE 9.

AUSGEGEBEN DEN 21. DEZEMBER 1907.

ACTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Herstellung von Aminoxyderivaten des Phenylnaphtimidazols.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 3. November 1904 ab.

In den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft geben Hinsberg und Kohler (Band XXIX [1896], Seite 1500) kurz an, daß die Benzylidenverbindung des o-Naphthylen-diamins in eine Imidazolbase (Phenylnaphtimidazol) übergeführt werden kann. Diese Beobachtung scheint, wie die Literatur ergibt, nicht weiter verfolgt worden zu sein, insbesondere ist über die Herstellung und Verwendung von Phenylnaphtimidazol und dessen Derivaten in der Technik nichts bekannt geworden.

Es wurden nun eine Reihe von Derivaten des Phenylnaphtimidazols hergestellt, welche sich als sehr reaktionsfähige Körper und als wertvolle Ausgangsmaterialien für die Farbstoffdarstellung erwiesen. Diese neuen Imidazole der Naphtalinreihe werden wie folgt hergestellt:

20 Als Ausgangsmaterial dienen diejenigen Diaminonaphtholsulfosäuren, welche aus Aminonaphtholsulfosäuren erhalten werden, die in saurer und alkalischer Lösung mit Diazoverbindungen verschiedene Farbstoffe freihalten, indem man diejenigen Monoazofarbstoffe reduziert, die durch Kombination einer solchen Aminonaphtholsulfosäure mit einer Diazoverbindung in saurer Lösung entstehen. Auf diese o-Diaminonaphtholsulfosäuren läßt man 25 Nitrobenzaldehyd oder dessen Derivate einwirken, führt die entstandenen Nitrobenzylidenverbindungen in Nitrophenylnaphtimidazole über und reduziert die in dem Phenylrest sich befindende Nitrogruppe.

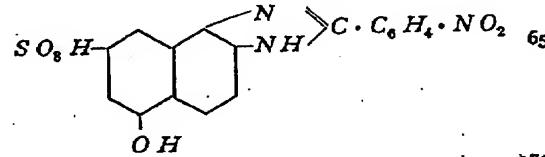
35 Dabei hat sich gezeigt, daß die Bildung der Imidazolbase aus der Benzylidenverbin-

dung der o-Diaminonaphtholsulfosäure sehr leicht schon beim Kochen in saurer Lösung stattfindet; diese glatte Bildung des Imidazolderivates war um so überraschender, als das Benzyliden-o-naphtylen-diamin selbst von schwachen Oxydationsmitteln nicht angegriffen wird und erst durch Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung in der Wärme in die Anhydrobasis übergeführt werden kann.

Beispiel.

25,4 Teile der 1,2-Diamino-5-naphthol-7-sulfosäure werden mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt; man erwärmt auf etwa 50° und läßt eine Lösung von 15,1 Teilen m-Nitrobenzaldehyd in 30 Teile Alkohol zufüßen. Es bildet sich sofort ein voluminöser gelblicher Niederschlag der Benzylidenverbindung; man gibt nun 20 Teile Salzsäure von 12° Bé. zu, erwärmt bis zum Kochen und läßt einige Zeit am Rückflußkühler sieden. Nach dem Erkalten filtriert man die ausgeschiedene m-Nitrophenyloxynaphtimidazolsulfosäure ab.

Diese Säure, welcher ihrer Bildung nach folgende Konstitution zukommt:

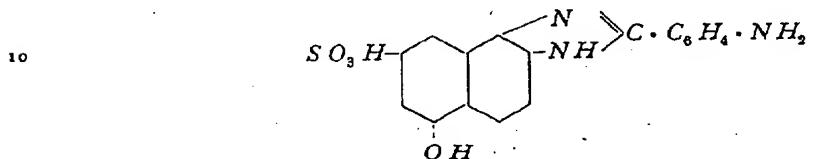


ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem Wasser, sie löst sich leicht in ver-

dünnten wässerigen, fixen oder kohlensauren Alkalien und kann aus diesen Lösungen durch Säurezusatz wieder ausgefällt werden.

Zur Reduktion des Nitroimidazolderivates
5 löst man von diesem 39 Teile in 6 Teile calcinierter Soda und 500 Teile heißen Wassers, gibt zu der auf etwa 90° erwärmten Lösung

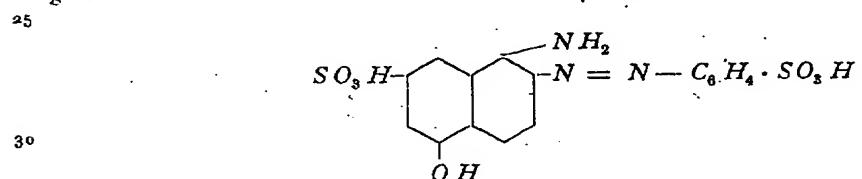
30 Teile einer 30prozentigen Essigsäure zu und trägt nach und nach 75 Teile Eisen-späne unter gutem Rühren ein. Nach beendeter Reduktion wird mit Soda alkalisch 65 gemacht, vom Eisenschlamm filtriert und aus der hellbraun gefärbten Lösung das Amino-imidazolderivat:



15 durch Ansäuern als grauer Niederschlag erhalten. Das Produkt ist leicht löslich in verdünnten fixen oder kohlensauren Alkalien und wird aus diesen Lösungen durch Mineral-
20 säure oder Essigsäure gefällt. Die alkalische Lösung des amidierten Imidazols lässt sich mit Diazoverbindungen kombinieren, wobei substantiv färbende Baumwollfarbstoffe von gelbroter bis blauroter Nuance entstehen, die

sich auf der Faser diazotieren und entwickeln lassen.

Für die Darstellung der neuen amidierten Imidazole ist die vorherige Isolierung der 80 Diaminonaphtholsulfosäure nicht erforderlich, man kann vielmehr unmittelbar die Reduktionslösung verwenden, welche man bei der Spaltung des entsprechenden Monoazofarbstoffes, z. B. des Azofarbstoffes: 85



erhält.

Beispiel 2.

35 Eine neutrale Lösung von 23,9 Teilen 1·8-Aminonaphthol-4-sulfosäure wird mit Salzsäure schwach angesäuert und mit der Diazoverbindung aus 23 Teilen kristallisiertem sulfani-
40 sauren Natrium, 45 Teilen Salzsäure (12° Bé.) und 6,9 Teilen Natriumnitrit gekuppelt. Man röhrt längere Zeit, erwärmt auf etwa 50° und gibt eine Lösung von 45 Teilen Zinnchlorür ($SnCl_2 + 2H_2O$) in 50 Teilen Salzsäure (12° Bé.) hinzu. Nach etwa 10 Minuten lässt man in das erhaltene Reduktionsgemisch eine warme Lösung von 15 Teilen p-Nitrobenzaldehyd in 50 Teilen Alkohol unter Röhren langsam einlaufen. Durch mehrständiges
45 Röhren bei 60 bis 70° bewirkt man die Kondensation zum Imidazol. Dieses scheidet sich als gelber kristallinischer Körper aus. Nach dem Abfiltrieren wird die Nitroverbin-
50 dung durch heiße Sodalösung vom Zinn be-
55 freit und aus der Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden. Trocken bildet sie ein in Wasser schwer lösliches graugelbes Pulver.

Man trägt die Nitroverbindung in ein
60 kochendes Gemisch von 100 Teilen Eisenspänen, 10 Teilen Salzsäure (12° Bé.) und

Wasser ein, fällt nach vollendeter Reduktion das Eisen mit Soda aus, filtriert und säuert 95 mit Salzsäure an.

Das so gewonnene 3-Aminophenyl-8-oxy-4-sulfo-1·2-naphtimidazol kann aus Natriumacetatlösung umkristallisiert werden. Man erhält so ein schwach gefärbtes Pulver, das 100 sich schwer in Wasser, leicht in warmem Natriumacetat, sehr leicht in Soda und auch etwas in Salzsäure löst.

Beispiel 3.

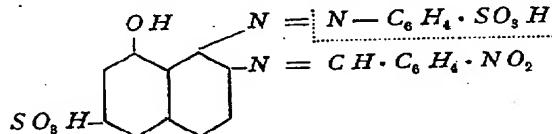
Analog den Angaben im vorigen Beispiel werden 34 Teile 1·8-Aminonaphthol-3·6-disulfosäure in die 1·2-Diamino-8-naphthol-3·6-disulfosäure übergeführt. Zum Reaktionsgemisch, einem grauen Brei, werden 15 Teile p-Nitrobenzaldehyd, in 100 Teilen Alkohol und 25 Teilen Eisessig heiß gelöst, bei etwa 60° unter Röhren zugetropft. Es entsteht eine gelbe Lösung, deren Farbe allmählich an Intensität zunimmt. Nach fünfständigem Röhren bei 70° wird die Lösung mit Kochsalz gesättigt, worauf beim Erkalten das Nitroimidazol sich abscheidet.

Durch Auskochen mit Soda und Filtrieren 100 wird es gereinigt und dann durch Salzsäure und Kochsalz gefällt als gelbbraunes Pulver,

das sich sehr leicht in Wasser mit gelber Farbe löst, die durch Alkali intensiver wird. Durch Reduktion, z. B. mit Eisenchlorür, geht vorstehende Nitroverbindung in das entsprechende 4-Aminophenyl-8-oxy-3-6-disulfon-1-2-naphtimidazol über, das aus der vom Eisen durch Soda befreiten Reduktionslauge durch Salzsäure, eventuell unter Zusatz von Kochsalz, abgeschieden wird. Getrocknet bildet es ein braunes Pulver, welches ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkalien ist.

Beispiel 4.

- 15 Eine durch Reduktion des Farbstoffes: Sulfanilsäure-azo-2-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure erhaltene, 25,4 Teilen 1.2-Diamino-5-naphtol-7-sulfosäure entsprechende saure Lösung wird mit der molekularen Menge
 - 20 3-Nitro-4-dimethylaminobenzaldehyd-6-sulfosäure 6 Stunden im Dampfbade erwärmt, dann mit Kreide neutralisiert und mit Eisenchlorür reduziert. Aus der eisenfreien Lösung wird nach dem Ansäuern mit Essigsäure
 - 25 durch Kochsalz das 3-Amino-4-dimethylamino-6-sulfophenyl-5-oxy-7-sulfo-1.2-naphthimidazol ausgesalzen. Getrocknet bildet es ein braunes Pulver, das sich in Wasser sehr leicht löst.
 - 30 Eine weitere Vereinfachung des vorliegenden Verfahrens besteht darin, daß man die Bildung der Benzylidenverbindungen der Diaminonapholsulfosäure mit der Imidazolbil-



aus der Reaktionsmasse annähernd die berechnete Menge der durch Abspaltung regenerierten Sulfanilsäure gewonnen und identifiziert werden konnte. Andererseits wurde in Übereinstimmung mit den Angaben von Meldola (Journ. of the Chem. Society, Band 59 [1891], Seite 701 ff.), welcher bei

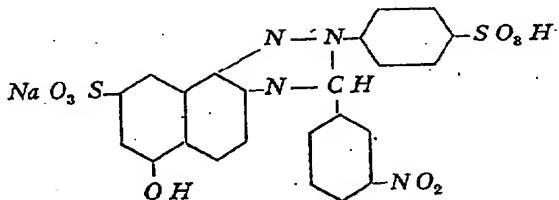
dung unter Reduktion der Nitrogruppe vereinigt.

Wird nämlich die durch Einwirkung von Nitrobenzaldehyden auf o-Aminoazofarbstoffe in der Kälte entstandene Nitrobenzyliden-verbindung unmittelbar in überschüssiges Reduktionsmittel eingetragen, so findet unter Spaltung der Azogruppe und gleichzeitiger Reduktion der Nitrogruppe die Bildung des Aminoimidazols statt.

Beispiel 5.

Der aus 24 Teilen 2-^o-Aminonaphthol-6-sulfosäure und der Diazoverbindung von 17,3 Teilen Sulfanilsäure in saurer Kombinationsflüssigkeit erhaltene Monoazofarbstoff wird mit 15,1 Teilen p-Nitrobenzaldehyd, die vorher in dem doppelten Gewicht Alkohol gelöst waren, verrührt. Die sofort sich bildende Benzylidenverbindung trägt man in eine etwa 60° warme Lösung der berechneten Menge Zinnchlorür und konz. Salzsäure ein und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade. Die bei der Reduktion sich intermediär bildende Benzylidenverbindung der Diaminonaphtholsulfosäure geht sofort in das Imidazol bzw. in das entsprechende Aminoderivat über.

Daß bei dieser Arbeitsweise lediglich Phenylnaphthimidazolderivate entstehen und nicht Triazinderivate, wurde dadurch bestätigt gefunden, daß bei der Reduktion der nachfolgenden Benzylidenverbindung:



60 ohne Spaltung des Triazinringes ein Aminotriazinderivat erhalten wird. Das entstehende Produkt zeigte den für die Aminotriazine charakteristischen süßen Geschmack, und die

Analyse des Produktes ergab einen Stickstoffgehalt von 10,77 Prozent, während sich für das Mononatriumsalz der Triazinsulfosäure ein solcher von 10,24 Prozent berechnete.

An Stelle der in den vorstehenden Beispielen erwähnten Diaminonaphtholsulfosäuren lassen sich auch diejenigen verwenden, welche durch Reduktion der in saurer Lösung erhaltenen Farbstoffabkömmlinge der Aminonaphtholdisulfosäure *H*, Aminonaphtholsulfosäure *S*, Aminonaphtholsulfosäure *R* und anderer Aminonaphtholsulfosäuren entstehen, die in saurer oder alkalischer Lösung mit Diazoverbindungen verschiedene Farbstoffreihen liefern.

PATENT-ANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Aminoxyderivaten des Phenylnaphthimidazols,

darin bestehend, daß man o-Diaminonaphtholsulfosäuren durch Einwirkung von Nitroderivaten des Benzaldehyds in die entsprechenden Benzylidenverbindungen überführt, diese durch Erwärmung in saurer Lösung in die Imidazole umwandelt und alsdann die Nitrogruppe reduziert, oder die Imidazolbildung und die Reduktion der Nitrogruppe in der Weise zu einer Operation vereinigt, daß man auf die Benzylidenverbindungen der o-Aminoazofarbstoffe saure Reduktionsmittel im Überschuß einwirken läßt.